

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-1390

(P2002-1390A)

(43) 公開日 平成14年1月8日(2002.1.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード(参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 2 F 5/00 | 6 1 0 | C 0 2 F 5/00 | 6 1 0 A 4 D 0 6 1 |
| | 6 2 0 | | 6 1 0 B 4 K 0 6 2 |
| | | | 6 2 0 B |
| 1/48 | | 1/48 | A |
| // C 2 3 F 11/16 | | C 2 3 F 11/16 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-187401(P2000-187401)

(22) 出願日 平成12年6月22日(2000.6.22)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 飯村 晶

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

(72) 発明者 木幡 賢二

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理方法

(57) 【要約】

【課題】開放循環冷却水系において、スケールの防止と防食を効果的に行うことができる水処理方法を提供する。

【解決手段】開放循環冷却水系における水処理方法において、炭酸カルシウムを析出させる手段と該水系に防食剤を添加する手段を併用することを特徴とする水処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】開放循環冷却水系における水処理方法において、炭酸カルシウムを析出させる手段と該水系に防食剤を添加する手段を併用することを特徴とする水処理方法

【請求項2】炭酸カルシウムを析出させる手段が、永久磁石若しくはソレノイドコイル型磁石により循環冷却水に磁気を与える手段、金属イオンを循環冷却水中に溶出させる手段及びセラミックボールを循環冷却水中に設置する手段から選ばれるいずれか1つ又はそれらの組み合わせからなる請求項1記載の水処理方法。

【請求項3】防食剤が、銅用防食剤及び鉄用防食剤から選ばれる1つ又はそれらの組み合わせからなる請求項1記載の水処理方法。

【請求項4】銅用防食剤が、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はトリルトリアゾールである請求項3記載の水処理方法。

【請求項5】鉄用防食剤が、アミン類、亜硝酸塩、モリブテン酸塩、タングステン酸塩又はクロム酸塩である請求項3記載の水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、開放循環冷却水系において、スケールの防止と防食を効果的に行うことができる水処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】開放循環冷却水系では、水の循環利用に伴い、循環冷却水中の塩類濃度が増加し、炭酸カルシウムなどのスケールが生成し、熱交換の阻害などの障害を引き起こす。熱交換器への炭酸カルシウムスケールの付着を防止する技術として、永久磁石、ソレノイドコイル型磁石などにより循環冷却水に磁気を与える方法、異種金属組み合わせなどによる金属イオン溶出装置、セラミックボールの設置などの技術が知られている。これらの技術により、冷却水系の高濃縮運転を実施することができる。しかし、上記の技術では、いずれも炭酸カルシウムの析出が伴い、循環冷却水のpHが低下する。また、高濃縮運転に伴い、循環冷却水中の塩化物イオンや硫酸イオンなどの腐食性のイオンが増加する。これらの要因のために、金属の腐食が促進され、腐食のために配管や熱交換器などの寿命が短くなるという問題を生ずる。このために、炭酸カルシウムスケールの生成を防止するとともに、金属の腐食をも防止することができる水処理方法が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、開放循環冷却水系において、スケールの防止と防食を効果的に行うことができる水処理方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、開放循環冷却水系において、炭酸カルシウム析出型のスケール防止技術と、炭酸カルシウムの析出を阻害しない防食剤を併用することにより、水系内でのスケール障害と腐食障害とともに防止し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)開放循環冷却水系における水処理方法において、炭酸カルシウムを析出させる手段と該水系に防食剤を添加する手段を併用することを特徴とする水処理方法、(2)炭酸カルシウムを析出させる手段が、永久磁石若しくはソレノイドコイル型磁石により循環冷却水に磁気を与える手段、金属イオンを循環冷却水中に溶出させる手段及びセラミックボールを循環冷却水中に設置する手段から選ばれるいずれか1つ又はそれらの組み合わせからなる第1項記載の水処理方法、(3)防食剤が、銅用防食剤及び鉄用防食剤から選ばれる1つ又はそれらの組み合わせからなる第1項記載の水処理方法、(4)銅用防食剤が、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はトリルトリアゾールである第3項記載の水処理方法、及び、(5)鉄用防食剤が、アミン類、亜硝酸塩、モリブテン酸塩、タングステン酸塩又はクロム酸塩である第3項記載の水処理方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(6)循環冷却水中の防食剤の濃度の合計が、0.01~20mg/Lである第1項記載の水処理方法、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、開放循環冷却水系における水処理方法において、炭酸カルシウムを析出させる手段と該水系に防食剤を添加する手段を併用することを特徴とする水処理方法である。本発明方法は、高濃縮倍率で運転する開放循環冷却水系におけるスケール付着防止と腐食防止に特に好適に適用することができる。本発明方法において、炭酸カルシウムを析出させる手段に特に制限はなく、例えば、永久磁石又はソレノイドコイル型磁石により循環冷却水に磁気を与える手段、金属イオンを循環冷却水中に溶出させる手段、セラミックボールを循環冷却水中に設置する手段などを挙げることができる。これらの手段は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。本発明方法に用いる永久磁石に特に制限はなく、例えば、アルニコ、バリウムフェライト、鉄-ネオジム-ホウ素、サマリウム-コバルトなどを挙げることができる。永久磁石は、スケール成分を含む水が磁場を直角に横切って流れるように、配管内に設置する。水の流速は、1.5m/秒以上になるように、永久磁石設置部分の配管径を適宜選択することが好ましい。永久磁石によって水中に磁場を形成し、水の流れによって磁束を切断すると、数mA程度のイオン電流が発生し、水のクラス

ターが微細化して、水中のスケール成分を分散して付着を防止するのみならず、すでに付着したスケールをも軟化し、剥離することができる。本発明方法に用いるソレノイドコイル型磁石は、冷却水系配管の外側にコイルを巻いて使用するので、既存の冷却水系に改造工事を行うことなく設置することができる。配管の材質に特に制限はなく、例えば、銅、ステンレス鋼、青銅、プラスチックの配管などを挙げることができる。ソレノイドコイルには、交流を印加し、コンピューター制御により、周波数を2,000～7,000Hzの範囲で変調するとともに、振幅も変調することが好ましい。ソレノイドコイル型磁石によって水中に磁場が形成されることにより、水中に存在するスケール成分の微粒子の表面の電荷が高められ、互いに反発しあうので、凝集して大きい粒子になることがなく、スケールとして壁面に付着することもない。微粒子を帯電させる磁場の条件は、微粒子の大きさによって異なるが、ソレノイドコイルに印加する電流の周波数と振幅を変調することにより、すべての微粒子の表面電荷を高めることができる。本発明方法に用いる金属イオンを溶出させる手段は、イオン化傾向の異なる金属材料からなる電極を水中に浸漬して、それらを短絡させるなどの方法を挙げることができる。これらの電極の組み合わせとして、カーボン電極と金属材料からなる電極とを使用するのが望ましい。また、この際の金属材料としては、アルミニウム、鉄、亜鉛、銅などの多価金属を使用することができる。金属イオンを溶出させる他の方法として、金属塩を水中に溶解することも可能である。金属イオンがスケール防止に寄与する作用機構については明らかではないが、スケール成分が水中で析出しても系内の配管表面に付着するのを防止していると考えられる。本発明方法に用いるセラミックボールとしては、例えば、正磁性化合物と反磁性化合物を含むセラミックを焼結し磁気化した複合多孔質セラミックボールなどを挙げることができる。セラミックボールの設置位置に特に制限はなく、例えば、冷却塔のビッドに浸漬することができる。セラミックボールは、電磁波動機能を有するために、酸素イオンや負の金属イオンを発生するとともに、水のクラスターを微細化し、カルシウム、マグネシウムなどに由来するスケール成分を分散してスケール化を防止し、さらに、すでに付着しているスケールを軟弱化し、剥離することができる。

【0006】本発明方法に用いる防食剤に特に制限はなく、例えば、クロム酸塩、りん酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、安息香酸塩、ケイ皮酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、銅(Ⅰ)塩、鉄(Ⅲ)塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩などのアノード防食剤、亜鉛、マグネシウム、マンガ、ニッケル、カルシウムなどの塩類、ポリりん酸塩、ヒ素、ビスマス、アンチモン、水銀などの塩類などのカソード防食剤、アミン類、界面活性剤などの吸着型防食剤、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ホスホン酸塩などの沈殿型防食剤、亜硝酸ジシクロヘキシルアンモニウムなどの気化性防食剤などを挙げることができる。これらの防食剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。開放循環冷却水系には、銅及び鉄からなる部材が用いられる場合が多いので、添加する防食剤は、銅用防食剤、鉄用防食剤又は銅用防食剤と鉄用防食剤であることが好ましい。添加する銅用防食剤に特に制限はなく、例えば、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールなどを挙げることができる。添加する鉄用防食剤に特に制限はなく、例えば、アミン類、亜硝酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、クロム酸塩などを挙げることができる。本発明方法において、防食剤の添加量に特に制限はないが、添加した防食剤の濃度の合計が0.01～20mg/Lであることが好ましく、0.1～10mg/Lであることがより好ましく、0.5～5mg/Lであることがさらに好ましい。本発明方法によれば、開放循環冷却水系を高濃縮運転する場合であっても、金属の腐食とスケールの付着を同時に効果的に防止することができ、開放循環冷却水系を長期間にわたって安定して運転することができる。

【0007】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例においては、パイロット規模の熱交換器を有する冷却水系を用いて、防食効果とスケール付着防止効果の評価を行った。用いた冷却水系は、保有水量が300Lであり、外径が19mmのSUS304のチューブを備えた伝熱面積が0.32m²の熱交換器を備えている。厚木市水を補給水とし、循環冷却水の流量を1,680L/hとして、10倍濃縮運転を30日間行った。循環冷却水の熱交換器入口温度は30℃、熱交換器出口温度は50℃に保った。冷却水系の冷水ピットに、30mm×50mm×1mmの銅(C1220P)試験片と炭素鋼(SPCC)試験片各3枚ずつを浸漬し、30日後に取り出して洗浄、乾燥したのち秤量し、試験前後の重量差から腐食速度を算出した。また、熱交換器のチューブを取り外して、乾燥したのち秤量し、試験前後の重量差からスケール付着速度を算出した。永久磁石は、磁束密度1テスラとなるように永久磁石を内装した磁気処理ユニットを熱交換器前段の配管に設置した。ソレノイドコイル型磁石は、磁束密度1テスラとなるように熱交換器前段の配管まわりにコイルをまきつけて、電流を流した。アルミニウムイオン溶解装置は、アルミニウム電極とカーボン電極との間に可変抵抗を介して短絡させ、1Aの電流が流れるように抵抗値を制御した。

【0007】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例においては、パイロット規模の熱交換器を有する冷却水系を用いて、防食効果とスケール付着防止効果の評価を行った。用いた冷却水系は、保有水量が300Lであり、外径が19mmのSUS304のチューブを備えた伝熱面積が0.32m²の熱交換器を備えている。厚木市水を補給水とし、循環冷却水の流量を1,680L/hとして、10倍濃縮運転を30日間行った。循環冷却水の熱交換器入口温度は30℃、熱交換器出口温度は50℃に保った。冷却水系の冷水ピットに、30mm×50mm×1mmの銅(C1220P)試験片と炭素鋼(SPCC)試験片各3枚ずつを浸漬し、30日後に取り出して洗浄、乾燥したのち秤量し、試験前後の重量差から腐食速度を算出した。また、熱交換器のチューブを取り外して、乾燥したのち秤量し、試験前後の重量差からスケール付着速度を算出した。永久磁石は、磁束密度1テスラとなるように永久磁石を内装した磁気処理ユニットを熱交換器前段の配管に設置した。ソレノイドコイル型磁石は、磁束密度1テスラとなるように熱交換器前段の配管まわりにコイルをまきつけて、電流を流した。アルミニウムイオン溶解装置は、アルミニウム電極とカーボン電極との間に可変抵抗を介して短絡させ、1Aの電流が流れるように抵抗値を制御した。

実施例1

炭酸カルシウム析出手段として永久磁石を用い、銅用防

食剤として、2-メルカプトベンゾチアゾールを循環冷却水中の濃度が1 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は0.2 mdd (mg/dm²/day)、炭素鋼の腐食速度は25 mddであり、スケール付着速度は0.5 mcm (mg/cm²/month)であった。

実施例2

炭酸カルシウム析出手段としてソレノイドコイル型磁石を用い、銅用防食剤として、ベンゾトリアゾールを循環冷却水中の濃度が1 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は0.1 mdd、炭素鋼の腐食速度は23 mddであり、スケール付着速度は0.3 mcmであった。

実施例3

炭酸カルシウム析出手段としてアルミニウムイオン溶解装置を用い、銅用防食剤として、トリルトリアゾールを循環冷却水中の濃度が1 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は0.1 mdd、炭素鋼の腐食速度は28 mddであり、スケール付着速度は0.1 mcmであった。

実施例4

炭酸カルシウム析出手段として永久磁石を用い、鉄用防食剤として、モリブデン酸ナトリウムを循環冷却水中の濃度が3 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は1.0 mdd、炭素鋼の腐食速度は3 mddであり、スケール付着速度は0.4 mcmであった。

実施例5

炭酸カルシウム析出手段としてソレノイドコイル型磁石を用い、鉄用防食剤として、タングステン酸ナトリウムを循環冷却水中の濃度が3 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は1.1 mdd、炭素鋼の腐食速度は4 mddであり、スケール付着速度は0.3 mcmであった。

実施例6

炭酸カルシウム析出手段としてアルミニウムイオン溶解装置を用い、鉄用防食剤として、クロム酸ナトリウムを循環冷却水中の濃度が3 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は0.9 mdd、炭素鋼の腐食速度は3 mddであり、スケール付着速度は0.2 mcmであった。

実施例7

炭酸カルシウム析出手段として永久磁石を用い、銅用防食剤として、ベンゾトリアゾールを循環冷却水中の濃度が1 mg/Lとなるように、鉄用防食剤として、モリブデン酸ナトリウムを循環冷却水中の濃度が3 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は0.1 mdd、炭素鋼の腐食速度は3 mddであり、スケール付着速度は0.3 mcmであった。

実施例8

炭酸カルシウム析出手段として永久磁石を用い、鉄用防食剤として正りん酸を循環冷却水中の濃度が3 mg/Lとなるように添加して、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は1.0 mdd、炭素鋼の腐食速度は3 mddであり、スケール付着速度は15.0 mcmであった。

比較例1

炭酸カルシウム析出手段として永久磁石を用い、防食剤を添加することなく、30日間の試験を行った。銅の腐食速度は1.1 mdd、炭素鋼の腐食速度は29 mddであり、スケール付着速度は0.2 mcmであった。

比較例2

永久磁石及び正りん酸を用いないで、実施例8と同様の操作をした。銅の腐食速度は1.1 mdd、炭素鋼の腐食速度は30 mddであり、スケール付着速度は31.0 mcmであった。実施例1～8及び比較例1～2の結果を、第1表に示す。

【0008】

【表1】

第1表

| | 炭酸カルシウム 析出手段 | 銅用防食剤 | 鉄用防食剤 | 腐食速度 (mdd) | | スケール付着速度 (mcm) |
|------|-------------------|-------------------|------------------|------------|-----|-------------------|
| | | | | 銅 | 炭素鋼 | |
| 実施例1 | 永久磁石 | メルカプト ベンゾチアゾール | — | 0.2 | 25 | 0.5 |
| 実施例2 | ソレノイド コイル型磁石 | ベンゾチアゾール | — | 0.1 | 23 | 0.3 |
| 実施例3 | アルミニウム イオン溶解装置 | トリルトリアゾール | — | 0.1 | 28 | 0.1 |
| 実施例4 | 永久磁石 | — | モリブデン酸 ナトリウム | 1.0 | 3 | 0.4 |
| 実施例5 | ソレノイド コイル型磁石 | — | タングステン酸 ナトリウム | 1.1 | 4 | 0.3 |
| 実施例6 | アルミニウム イオン溶解装置 | — | クロム酸 ナトリウム | 0.9 | 3 | 0.2 |
| 実施例7 | 永久磁石 | ベンゾチアゾール | モリブデン酸 ナトリウム | 0.1 | 3 | 0.3 |
| 実施例8 | 永久磁石 | — | 正りん酸 | 1.0 | 3 | 15.0 |
| 比較例1 | 永久磁石 | — | — | 1.1 | 29 | 0.2 |
| 比較例2 | — | — | — | 1.1 | 30 | 31.0 |

【0009】第1表に見られるように、炭酸カルシウム析出手段を用い、銅用防食剤を添加した実施例1～3では、銅の腐食速度が小さく、スケール付着速度も小さい。また、炭酸カルシウム析出手段を用い、鉄用防食剤を添加した実施例4～6では、炭素鋼の腐食速度が小さく、スケール付着速度も小さい。さらに、炭酸カルシウム析出手段を用い、銅用防食剤と鉄用防食剤を添加した実施例7では、銅と炭素鋼の腐食速度がいずれも小さく、スケール付着速度も小さい。これに対して、炭酸カルシウム析出手段のみを用いて、防食剤を添加しなかった比較例1では、スケール付着速度は小さいが、銅と炭素鋼の腐食速度がいずれも大きい。また、炭酸カルシウム析出手段を用い、正りん酸を添加した実施例8では、

炭素鋼の腐食速度は小さいが、スケール付着速度が比較的大きくなる。これは、正りん酸がスケールの析出を防止したことにより、炭酸カルシウム析出手段によるスケール防止効果が十分に発現しなかったためと考えられる。そして、比較例2に示されるように、炭酸カルシウム析出手段及び防食剤も用いない場合のスケール付着速度は実施例8と比較して格段に増加する。

【0010】

【発明の効果】本発明の水処理方法によれば、開放循環冷却水系を高濃縮運転する場合であっても、金属の腐食とスケールの付着を同時に効果的に防止することができ、開放循環冷却水系を長期間にわたって安定して運転することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C23F 11/18

識別記号

F I

C23F 11/18

(参考)

Fターム(参考) 4D061 DA05 DB05 DB18 DC19 EA18
EB27 EB28 EB29 EB31 EC01
EC05 EC11 EC18 EC19 ED20
4K062 AA03 AA10 BA08 BA10 BB12
BB18 BB21 DA05 EA08 FA05
GA01 GA10

JP2002-001390

Water Treatment Process

5 Kurita Water Ind Ltd

[Claim 1] A water treatment process using together a means to deposit calcium carbonate, and a means to add an anticorrosive to this drainage system, in a water
10 treatment process in an open circulating-cooling-water system. [Claim 2] A means by which a means to deposit calcium carbonate gives magnetism to a circulating cooling water with a permanent magnet or a solenoid coil type magnet, The water treatment process according to claim 1 which consists of any one chosen from a means to install a means and a ceramic ball which make a metal ion eluted in a circulating
15 cooling water into a circulating cooling water, or those combination.

[Claim 3] The water treatment process according to claim 1 with which an anticorrosive consists of one chosen from an anticorrosive for copper, and an anticorrosive for iron, or those combination.

20 [Claim 4] The water treatment process according to claim 3 whose anticorrosive for copper is mercaptobenzothiazole, benzotriazol, or tolyltriazole.

[Claim 5] The water treatment process according to claim 3 whose anticorrosive for
25 iron is amines, nitrite salt, molybdenum acid chloride, a tungstate, or chromate salt.

[Detailed Description of the Invention].

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to a water treatment process.
30 This invention relates to the water treatment process which can perform prevention of a scale and corrosion prevention effectively in an open circulating-cooling-water system in more detail.

[0002] [Description of the Prior Art] In an open circulating-cooling-water system, with
35 hydrologic cycle use, the salt concentration in a circulating cooling water increases,

scales, such as calcium carbonate, generate, and obstacles, such as inhibition of heat exchange, are caused. As art of preventing adhesion of the calcium carbonate scale to a heat exchanger, art, such as installation of the metal ion elution device by a method, dissimilar metal combination, etc. which give magnetism to a circulating cooling water with a permanent magnet, a solenoid coil type magnet, etc., and a ceramic ball, is known. By such art, high concentration operation of a cooling water subsystem can be carried out. However, in the above-mentioned art, a deposit of calcium carbonate is accompanied by each and pH of a circulating cooling water falls. The corrosive ion of the chloride ion in a circulating cooling water, sulfate ion, etc. increases with high concentration operation. Metaled corrosion is promoted for these factors and the problem that lives, such as piping and a heat exchanger, become short for corrosion is produced. For this reason, while preventing generation of the calcium carbonate scale, the water treatment process which can also prevent metaled corrosion was searched for.

[0003] [Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in an open circulating-cooling-water system for the purpose of providing the water treatment process which can perform prevention of a scale and corrosion prevention effectively.

[0004] [Means for Solving the Problem] In [as a result of repeating research wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem] an open circulating-cooling-water system, By using together with scale prevention art of a calcium carbonate precipitation type an anticorrosive which does not check a deposit of calcium carbonate, it finds out that both scale obstacles and corrosion obstacles within a drainage system can be prevented, and came to complete this invention based on this knowledge. Namely, in a water treatment process [in / in this invention / (1) opening circulating-cooling-water system] , A water treatment process using together a means to deposit calcium carbonate, and a means to add an anticorrosive to this drainage system, (2) A means by which a means to deposit calcium carbonate gives magnetism to a circulating cooling water with a permanent magnet or a solenoid coil type magnet, A water treatment process given in the 1st paragraph which consists of any one chosen from a means to install

a means and a ceramic ball which make a metal ion eluted in a circulating cooling water into a circulating cooling water, or those combination, (3) A water treatment process given in the 1st paragraph with which an anticorrosive consists of one chosen from an anticorrosive for copper, and an anticorrosive for iron, or those combination, (4) A water treatment process given in the 3rd paragraph a given anticorrosive for copper is mercaptobenzothiazole, benzotriazol, or tolyltriazole, And an anticorrosive for (5) iron provides a water treatment process given in the 3rd paragraph which is amines, nitrite salt, molybdenum acid chloride, a tungstate, or chromate salt. The sum total of concentration of an anticorrosive in (6) circulating cooling waters can mention a water treatment process given in the 1st paragraph which is 0.01 - 20 mg/L as a desirable mode of this invention.

[0005] [Embodiment of the Invention] In the water treatment process in an open circulating-cooling-water system, this invention is a water treatment process using together a means to deposit calcium carbonate, and a means to add an anticorrosive to this drainage system. this invention method can be applied especially suitably for the prevention from scaling and corrosion prevention in the open circulating-cooling-water system operated by a high concentration rate. In this invention method, there is no restriction in particular in a means to deposit calcium carbonate, For example, a means to give magnetism to a circulating cooling water with a permanent magnet or a solenoid coil type magnet, a means to make a metal ion eluted in a circulating cooling water, a means to install a ceramic ball into a circulating cooling water, etc. can be mentioned. One sort can be independently used for these means, or can also be used for them combining two or more sorts. There is no restriction in particular in the permanent magnet used for this invention method, for example, an Alnico alloy, a barium ferrite, iron-neodymium boron, samarium cobalt, etc. can be mentioned. A permanent magnet is installed in piping so that the water containing scale components may cross a magnetic field right-angled and may flow through it. As for the rate of flow of water, it is preferred to choose the line size of a permanent magnet installed part suitably so that it may become in not less than 1.5 m/second. If a magnetic field is underwater formed with a permanent magnet and the flow of water cuts magnetic flux, about several milliamperes ion current occurs and the cluster of

water carries out minuteness making, and the scale which distributed underwater scale components and it not only prevents adhesion, but already adhered can also be softened, and it can exfoliate. Since it is used winding a coil around the outside of cooling water subsystem piping, the solenoid coil type magnet used for this invention method can be installed without performing remodeling construction to the existing cooling water subsystem. There is no restriction in particular in the construction material of piping, for example, piping of copper, stainless steel, bronze, and a plastic, etc. can be mentioned. It is preferred to impress exchange to a solenoid coil, and to also modulate amplitude by computer control, while modulating frequency in 2,000-7,000 Hz. Since the electric charge of the surface of the particles of the scale components which exist underwater by forming a magnetic field underwater with a solenoid coil type magnet is raised, it opposes mutually and it suits, it condenses, does not become large particles and does not adhere to a wall surface as a scale. Although the conditions of a magnetic field of electrifying particles change with sizes of particles, they can raise the surface charge of all the particles by modulating the frequency and amplitude of current which are impressed to a solenoid coil. A means to make the metal ion used for this invention method eluted can immerse underwater the electrode which consists of a metallic material in which ionization tendencies differ, and can mention the method of short-circuiting them. It is desirable to use the electrode which consists of carbon electrodes and a metallic material as a combination of these electrodes. As a metallic material in this case, polyvalent metal, such as aluminum, iron, zinc, and copper, can be used. As other methods of making a metal ion eluted, it is also possible to dissolve metal salt underwater. Although it is not clear about the mechanism of action which a metal ion contributes to scale prevention, even if scale components deposit underwater, it is thought that it has prevented adhering to the piping surface in a system. The compound porous ceramic ball etc. which sintered and magnetized the ceramics containing a paramagnetism compound and a diamagnetism compound as a ceramic ball used for this invention method, for example can be mentioned. There is no restriction in particular in the installed position of a ceramic ball, for example, it can be immersed in the pit of a cooling tower. Since it has [a ceramic ball] electromagnetic wave motive ability, while generating oxygen ion and a negative metal ion, Minuteness making of the

cluster of water is carried out, the scale components originating in calcium, magnesium, etc. are distributed, and scale-ization is prevented, and the scale which has further already adhered can be made weak and it can exfoliate.

[0006] There is no restriction in particular in the anticorrosive used for this invention method, and For example, chromate salt, A phosphoric acid salt, a silicate, borate salt, a benzoate, cinnamate, nitrite salt, Anode anticorrosives, such as a nitrate, copper(II) salt, iron(III) salt, molybdate, and a tungstate, Salts, such as zinc, magnesium, manganese, nickel, and calcium, Cathode anticorrosives, such as salts, such as a poly phosphoric acid salt, arsenic, bismuth, antimony, and mercury, Volatility anticorrosives, such as precipitated type anticorrosives, such as adsorbed type anticorrosives, such as amines and a surface-active agent, mercaptobenzothiazole, benzotriazol, tolyltriazole, and phosphonate, and nitrous acid dicyclohexyl ammonium, etc. can be mentioned. One sort can be independently used for these anticorrosives, or can also be used for them combining two or more sorts. As for the anticorrosive to add, since the member which consists of copper and iron is used for an open circulating-cooling-water system in many cases, it is preferred that they are an anticorrosive for copper, an anticorrosive for iron or an anticorrosive for copper, and an anticorrosive for iron. There is no restriction in particular in the anticorrosive for copper to add, for example, mercaptobenzothiazole, benzotriazol, tolyltriazole, etc. can be mentioned. There is no restriction in particular in the anticorrosive for iron to add, for example, amines, nitrite salt, molybdenum acid chloride, a tungstate, chromate salt, etc. can be mentioned. In this invention method, although there is no restriction in particular in the addition of an anticorrosive, it is preferred that the sum total of the concentration of the added anticorrosive is 0.01 - 20 mg/L, it is more preferred that it is 0.1 - 10 mg/L, and it is still more preferred that it is 0.5 - 5 mg/L. According to this invention method, even if it is a case where high concentration operation of the open circulating-cooling-water system is carried out, metaled corrosion and scale buildup can be prevented effectively simultaneously, over a long period of time, it is stabilized and an open circulating-cooling-water system can be operated.

[0007] [Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it still in detail, this invention is not limited at all by these examples. In the example and the comparative example, evaluation of an anticorrosive effect and a scaling preventive effect was performed using the cooling water subsystem which has a heat exchanger of a pilot scale. The holding water quantity of the used cooling water subsystem is 300L.

The heat transfer area provided with the tube of SUS304 whose an outer diameter is 19 mm is provided with the heat exchanger of 0.32-m².

The Atsugi city water was used as makeup water, and concentration operation was performed for 30 days 10 times by making the flow of a circulating cooling water into 1,680 L/h. The heat exchanger inlet temperature of the circulating cooling water was kept at 30 **, and heat-exchanger-outlets temperature was kept at 50 **.a copper (C1220P) specimen and every three carbon steel (SPCC) specimens each of 30mmx50mmx1mm were immersed in the chilled water pit of the cooling water subsystem, and it takes out and dried [washed and] 30 days afterward -- after weighing was carried out and the corrosion rate was computed from the weight differences before and behind an examination.the tube of the heat exchanger was removed and it dried -- after weighing was carried out and scaling speed was computed from the weight differences before and behind an examination. The permanent magnet installed the magnetic treatment unit which carried out the inner package of the permanent magnet so that it might become the magnetic flux density of one tesla in piping of the heat exchanger preceding paragraph. The solenoid coil type magnet wound the coil around the circumference of piping of the heat exchanger preceding paragraph so that it might become the magnetic flux density of one tesla, and it sent current. The Al ion dissolving device was short-circuited via the variable resistor between an aluminum electrode and carbon electrodes, and it controlled resistance so that the current of 1A flowed.

Using a permanent magnet as an example 1 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for copper, 2-mercaptobenzothiazole was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 1 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 0.2mdd (mg/dm²/day) and

carbon steel of the copper corrosion rate were 25mdd, and scaling speed was 0.5mcm ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{month}$).

Using a solenoid coil type magnet as an example 2 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for copper, benzotriazol was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 1 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 0.1mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 23mdd, and scaling speed was 0.3mcm.

Using an Al ion dissolving device as an example 3 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for copper, tolyltriazole was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 1 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 0.1mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 28mdd, and scaling speed was 0.1mcm.

Using a permanent magnet as an example 4 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for iron, sodium molybdate was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 3 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 1.0mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 3mdd, and scaling speed was 0.4mcm.

Using a solenoid coil type magnet as an example 5 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for iron, sodium tungstate was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 3 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 1.1mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 4mdd, and scaling speed was 0.3mcm.

Using an Al ion dissolving device as an example 6 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for iron, sodium chromate was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 3 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 0.9mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 3mdd, and scaling speed was 0.2mcm.

Using a permanent magnet as an example 7 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for copper, benzotriazol so that the concentration in a circulating cooling water may serve as 1 mg/L, As an anticorrosive for iron, sodium molybdate was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 3 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 0.1mdd and

carbon steel of the copper corrosion rate were 3mdd, and scaling speed was 0.3mcm.

Using a permanent magnet as an example 8 calcium-carbonate deposit means, as an anticorrosive for iron, right phosphoric acid was added so that the concentration in a circulating cooling water might serve as 3 mg/L, and the examination for 30 days was done. The corrosion rates of 1.0mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 3mdd, and scaling speed was 15.0mcm.

The examination for 30 days was done without adding an anticorrosive, using a permanent magnet as a comparative example 1 calcium-carbonate deposit means.

The corrosion rates of 1.1mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 29mdd, and scaling speed was 0.2mcm.

The same operation as Example 8 was carried out without using comparative example 2 permanent magnet and right phosphoric acid. The corrosion rates of 1.1mdd and carbon steel of the copper corrosion rate were 30mdd, and scaling speed was 31.0mcm. The result of Examples 1-8 and the comparative examples 1-2 is shown in the 1st table.

[0008] [Table 1]

[0009] In Examples 1-3 which added the anticorrosive for copper using the calcium carbonate deposit means, a copper corrosion rate is small and scaling speed is also small so that it may see in the 1st table. In Examples 4-6 which added the anticorrosive for iron using the calcium carbonate deposit means, the corrosion rate of carbon steel is small and scaling speed is also small. In Example 7 which added the anticorrosive for copper, and the anticorrosive for iron using the calcium carbonate deposit means, each corrosion rate of copper and carbon steel is small, and scaling speed is also small. On the other hand, in the comparative example 1 which did not add an anticorrosive only using the calcium carbonate deposit means, although scaling speed is small, each corrosion rate of copper and carbon steel is large. In Example 8 which added right phosphoric acid using the calcium carbonate deposit means, although the corrosion rate of carbon steel is small, scaling speed becomes comparatively large. This is considered because the scale prevention effect

by a calcium carbonate deposit means was not fully revealed when right phosphoric acid prevented the deposit of a scale. and as shown in the comparative example 2, as compared with Example 8, the scaling speed when not using a calcium carbonate deposit means and an anticorrosive, either is boiled markedly, and increases.

5

[0010] [Effect of the Invention] According to the water treatment process of this invention, even if it is a case where high concentration operation of the open circulating-cooling-water system is carried out, metaled corrosion and scale buildup can be prevented effectively simultaneously, over a long period of time, it is stabilized

10

and an open circulating-cooling-water system can be operated.